

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210802

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/285

(21)Application number : 2000-021758

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 26.01.2000

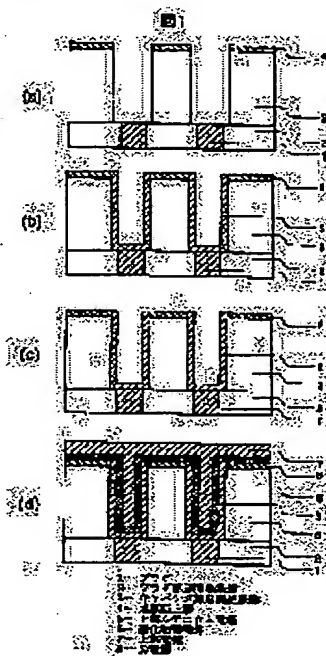
(72)Inventor : MATSUI YUICHI
HIRATANI MASAHIKO
SHIMAMOTO YASUHIRO
NAKAMURA YOSHITAKA
NAMATAME TOSHIHIDE

(54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem that it is hard to utilize Ru as a lower electrode of a capacitor of a three-dimensional structure since fine working is difficult for Ru, especially in the structure of an electrode of a semiconductor capacity memory device and to provide a formation method therefor.

SOLUTION: After a film-formation preventing film 4 is deposited on an inter-layer insulating film 3, the film 3 is so worked as to have a three-dimensional structure provided with a cylindrical opening part, using the film 4 as a mask. Then, when an Ru film 5 is deposited as a lower electrode using chemical vapor growth method under a condition where base-material selectivity is caused, the Ru film 5 is not deposited on the film-formation preventing film 4, and it is formed only in a desired region. Continuously, insulating is performed by selective oxidation if the film-formation preventing film 4 is conductive, and a dielectric substance 6 and an upper electrode 7 are deposited in this order. Thereby the capacitor of the three-dimensional structure in which the capacitors are separated electrically from each other is realized without a process of fine working of Ru by dry-etching or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号 ☒
特開2001-210802
(P2001-210802A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 L 27/108		H 0 1 L 21/285	C 4 M 1 0 4
21/8242			3 0 1 R 5 F 0 8 3
21/285		27/10	6 5 1
	3 0 1		6 2 1 C

審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-21758(P2000-21758)

(22) 出願日 平成12年1月26日(2000.1.26)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 松井 裕一

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 平谷 正彦

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

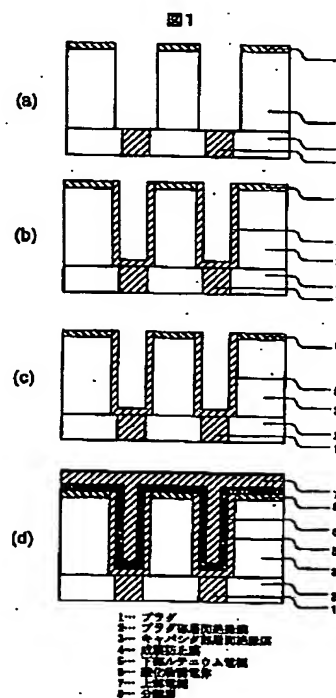
(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、半導体容量記憶装置の特に電極の構造とその形成方法に関する。R u は微細加工が困難なため、立体構造のキャパシタの下部電極として利用することが困難であるという課題があった。

【解決手段】 層間絶縁膜3上に成膜防止膜4を堆積後、それをマスクとして層間絶縁膜3を開口部が円筒形の立体構造に加工する。その後、下地選択性が生じる条件下で化学的气相成長法を用いてR u 膜5を下部電極として堆積すれば、成膜防止膜4上にはR u 膜5が堆積せず、所望の領域のみにR u 膜5が形成される。続いて、成膜防止膜4が導電性であれば選択的な酸化によって絶縁化を行い、誘電体6と上部電極7を順に堆積する。

【効果】 ドライエッチング等によってR u を微細加工する工程なしで、キャパシタ間が電氣的に分離された立体構造キャパシタが実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物誘電体キャパシタを有する半導体装置の製造方法において、

層間絶縁膜上に成膜防止膜を形成する第 1 の工程と、
前記成膜防止膜を貫通して上記層間絶縁膜内に凹型の孔を形成する第 2 の工程と、

有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により、前記凹型の孔の内側側面及び底面上に選択的にルテニウムからなる下部電極を形成する第 3 の工程と、

前記下部電極上及び前記成膜防止膜上に渡って酸化物誘電体膜を形成する第 4 の工程と、

前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 5 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W 或いは Ta の酸化物膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W, Ta, TiN, WN の何れかからなる導電膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 の工程と前記第 4 の工程の間に、さらに、酸化雰囲気中での熱処理により、前記導電膜を酸化する第 6 の工程を有することを特徴とする請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記第 6 の工程を、前記第 3 の工程後、前記第 4 の工程前に行うことを特徴とする請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記第 3 の工程と前記第 4 の工程の間に、さらに、前記導電膜を選択的に除去する第 6 の工程を有することを特徴とする請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 3 の工程を、酸化性ガスを含む雰囲気中で行い、前記酸化性ガスの濃度は 0.01% 以上 70% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記第 3 の工程を、0.1 Torr 以上 10 Torr 以下の圧力下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記第 3 の工程を、200℃ 以上 450℃ 以下の形成温度で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 酸化物誘電体キャパシタを有する半導体装置の製造方法において、

シリコン酸化膜上に成膜防止膜を形成する第 1 の工程と、

前記成膜防止膜を貫通して前記シリコン酸化膜内に凹型の孔を形成する第 2 の工程と、

有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により前記凹型の孔の内部に選択的にルテニウムか

らなる下部電極を埋め込み形成する第 3 の工程と、

前記成膜防止膜及び前記シリコン酸化膜を除去して凸型の前記下部電極の側面を露出する第 4 の工程と、

前記下部電極上に酸化物誘電体膜を形成する第 5 の工程と、

前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 6 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W 或いは Ta の酸化物膜を形成することを特徴とする請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W, Ta, TiN, WN の何れかからなる導電膜を形成することを特徴とする請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記第 3 の工程を、酸化性ガスを含む雰囲気中で行い、前記酸化性ガスの濃度は 0.01% 以上 70% 以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記第 3 の工程を、0.1 Torr 以上 10 Torr 以下の圧力下で行うことを特徴とする請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記第 3 の工程を、200℃ 以上 450℃ 以下の形成温度で行うことを特徴とする請求項 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 酸化物誘電体キャパシタを有する半導体装置の製造方法において、

シリコン酸化膜上に成膜防止膜を形成する第 1 の工程と、

該成膜防止膜を貫通して前記シリコン酸化膜内に凹型の孔を設ける第 2 の工程と、

有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により該凹型の孔の内部に選択的にルテニウムからなるプラグを埋め込み形成する第 3 の工程と、

前記プラグの上面と接触した下部電極を形成する第 4 の工程と、

前記下部電極上に酸化物誘電体膜を形成する第 5 の工程と、

前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 6 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W 或いは Ta の酸化物膜を形成することを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 18】 前記第 1 の工程において、成膜防止膜として Ti, W, Ta, TiN, WN の何れかからなる導電膜を形成することを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 前記第 1 の工程と前記第 4 の工程の間に、さらに、酸化雰囲気中での熱処理により、前記導電膜を酸化する第 7 の工程を有することを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置の製造方法。

3

【請求項 20】前記第 7 の工程を、前記第 3 の工程後、前記第 4 の工程前に行うことを特徴とする請求項 19 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 21】前記第 3 の工程と前記第 4 の工程の間に、さらに、前記導電膜を選択的に除去する第 7 の工程を有することを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 22】前記第 3 の工程を、酸化性ガスを含む雰囲気中で行い、前記酸化性ガスの濃度は 0.01% 以上 70% 以下であることを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 23】前記第 3 の工程を、0.1 Torr 以上 10 Torr 以下の圧力下で行うことを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 24】前記第 3 の工程を、200℃以上 450℃以下の形成温度で行うことを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 25】下部電極と誘電体膜と上部電極からなるキャパシタを有する半導体装置の製造方法において、層間絶縁膜中に凹型の孔を設ける第 1 の工程と、第 1 のルテニウム膜を全面に形成する第 2 の工程と、前記凹型の孔の内側側面及び底面を除いた前記層間絶縁膜上の前記第 1 のルテニウム膜を除去する第 3 の工程と、有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により、前記第 1 のルテニウム膜上に選択的に第 2 のルテニウム膜を形成して前記凹型の孔を埋め込み、前記第 1 及び第 2 のルテニウム膜からなる下部電極を形成する第 4 の工程と、前記層間絶縁膜を除去して凸型の前記下部電極の側面を露出させる第 5 の工程と、前記下部電極の上面及び側面を覆う酸化物誘電体膜を形成する第 6 の工程と、前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 7 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 26】キャパシタを有する半導体装置の製造方法において、シリコン酸化膜内に凹型の孔を設ける第 1 の工程と、第 1 のルテニウム膜を前記シリコン酸化膜の上面上及び前記凹型の孔の内面上に形成する第 2 の工程と、前記シリコン酸化膜の上面上の前記第 1 のルテニウム膜を除去する第 3 の工程と、有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により、第 2 のルテニウム膜を前記第 1 のルテニウム膜上に選択的に形成して前記凹型の孔を埋め込む第 4 の工程と、前記第 1 及び第 2 のルテニウム膜と電気的に接続された下部電極を形成する第 5 の工程と、前記下部電極上に酸化物誘電体膜を形成する第 6 の工程と、

4

前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 7 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 27】キャパシタを有する半導体装置の製造方法において、

層間絶縁膜中に凹型の孔を設ける第 1 の工程と、第 1 のルテニウム膜を全面に形成する第 2 の工程と、前記凹型の孔の内側側面上及び底面上以外の前記第 1 のルテニウム膜を除去する第 3 の工程と、化学的気相成長法により、前記第 1 のルテニウム膜上に選択的に第 2 のルテニウム膜を堆積して、前記第 1 及び第 2 のルテニウム膜からなる下部電極を形成する第 4 の工程と、前記下部電極上に酸化物誘電体膜を形成する第 5 の工程と、

前記酸化物誘電体膜上に上部電極を形成する第 6 の工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 28】前記第 2 の工程を、スパッタ法により行うことを特徴とする請求項 25 乃至 27 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 29】前記第 2 の工程を、有機ルテニウム化合物を原料として用いた化学的気相成長法により行うことを特徴とする請求項 25 乃至 27 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 30】前記第 4 の工程を、酸化性ガスを含む雰囲気中で行い、前記酸化性ガスの濃度を 0.01% 以上 70% 以下とすることを特徴とする請求項 25 乃至 27 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 31】前記第 4 の工程を、0.1 Torr 以上 10 Torr 以下の圧力下で行うことを特徴とする請求項 25 乃至 27 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 32】前記第 4 の工程を、200℃以上 450℃以下の形成温度で行うことを特徴とする請求項 25 乃至 27 の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 33】基板と、前記基板の主面に形成された MOS トランジスタと、前記 MOS トランジスタのソース領域またはドレイン領域と電気的に接続されたプラグと、前記プラグ上に設けられた層間絶縁膜と、前記層間絶縁膜上に設けられた成膜防止膜と、前記成膜防止膜を貫通して前記層間絶縁膜内に設けられた凹型の孔と、前記凹型の孔の内側側面及び底面上に形成され、かつ、前記プラグと電気的に接続された下部電極と、前記下部電極上及び前記成膜防止膜上に渡って設けられた酸化物誘電体膜と、前記酸化物誘電体膜上に設けられた上部電極とを有し、前記下部電極と上部電極と酸化物誘電体とによりキャパシタが構成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 34】前記成膜防止膜が、Ti, W, Ta, TiN, WN から選択された何れかの酸化物からなることを特徴とする請求項 33 に記載の半導体装置の製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物誘電体キャパシタの下部電極またはプラグとして化学的気相成長法で形成したルテニウムを用いた半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）等の半導体装置は、セル面積の縮小により高集積化が実現される。これは、キャパシタ部の占有面積が必然的に減少することを意味する。それにもかかわらず、ソフトエラーを防止するためには、メモリの読み出しに必要な一定の蓄積電荷量を確保しなければならない。すなわち、半導体装置の高集積化のためには、単位面積あたりの蓄積電荷量を増大させる手段が必要となる。その手段の一つとして、比誘電率が大きい酸化物誘電体をキャパシタ絶縁膜に適用することがあげられる。現在、キャパシタ絶縁膜として従来のメモリに用いられているSiO₂膜（比誘電率：3.8）やSi₃N₄膜（比誘電率：7～8）に変わり、Ta₂O₅膜（比誘電率：20～25）が適用されている。しかしながら、ギガビットスケールのメモリにおいては、キャパシタ絶縁膜として比誘電率の大きいTa₂O₅膜を採用することに加えてキャパシタ部を立体化して実質的なキャパシタ面積を増大しても、読み出しに必要な蓄積電荷量は不足する。そこで、キャパシタ絶縁膜として、100以上の比誘電率を有する酸化物誘電体、例えば、チタン酸ストロンチウム：SrTiO₃（STO）、チタン酸バリウムストロンチウム：(Ba, Sr)TiO₃（BST）、チタン酸ジルコン酸鉛：Pb(Zr, Ti)₃（PZT）、ビスマス系層状強誘電体などの採用が現在検討されている。この中で、PZTやビスマス系層状強誘電体は、その強誘電性を利用した強誘電体メモリにも適用できる。

【0003】これらの酸化物誘電体は、その電気的特性の向上のために、少なくとも400℃から700℃での高温かつ酸化性雰囲気での膜形成や後熱処理が必要である。その際、雰囲気中の酸素によって下部電極が酸化されると、キャパシタ絶縁膜よりも誘電率の低い絶縁膜が形成され、キャパシタ容量の実質的な低下を招く。また、下部電極の下部に位置するバリア層やプラグが酸化されると、トランジスタとキャパシタとの電気的な導通が失われる。そこで、高温かつ酸化性の雰囲気に対して比較的安定な白金（Pt）や、酸化物が形成されても導電性を保つルテニウム（Ru）やイリジウム（Ir）が下部電極の有力な候補として検討されている。この中でも、特に微細加工性にすぐれるRuは酸化物誘電体の下部電極として最も好ましい材料である。

【0004】以上をまとめると、ギガビットスケールのメモリではキャパシタが占有できる面積が小さいため、

比誘電率の高い酸化物誘電体を用いても読み出しに必要な蓄積電荷量が不足する可能性がある。そこで、実質的なキャパシタ面積の増大のために、キャパシタを立体化する必要性が生じる。すなわち、下部電極のRuを立体構造に加工して、その後キャパシタ絶縁膜である酸化物誘電体を形成する工程や、あらかじめ立体的に加工された構造上に上記の下部電極を被覆させ、その後酸化物誘電体を形成する工程が必要である。

【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】上記の立体構造下部電極の形成方法として、従来技術による2通りの形成方法を以下に図を用いて説明し、さらにそれぞれの問題点や課題を指摘する。

【0006】第1に、下部電極を立体構造に加工する方法について、図12を用いて説明する。図は全て断面を表す。まず、例えばRuからなるプラグ1及び例えばSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmの下部ルテニウム電極5を堆積する（図12（a））。その後、周知のフォトリソグラフィ法とドライエッチング法を用いて、下部ルテニウム電極5をプラグ部層間絶縁膜2の表面まで円筒形、楕円筒形もしくは矩形に加工すれば、立体構造の下部電極が形成できる（図12（b））。しかし、最小加工寸法が0.15μm以下となるようなギガビットスケールの半導体装置では、上記の下部ルテニウム電極の側面を垂直に加工するのは困難である。そのため、図12（b）に示すように、底部が上部に比べて広い加工形状となる。下部ルテニウム電極5を加工後、例えばBSTからなる酸化物誘電体6を化学的気相成長法により堆積し、その後、例えばRuからなる上部電極7を化学的気相成長法により堆積してキャパシタ部が完成する（図12（c））。この場合、前述したように下部電極の底部が広い加工形状となるため、隣り合うキャパシタの間隔が近接して電気的な相互作用が生じるという問題が発生する。あるいは、低部電極間の間隔を十分に確保しようとするれば、逆に上面の面積を確保できなくなり、電極の断面形状が三角形となる結果、立体電極の表面積が低下するという、別の問題が発生する。

40 【0007】第2に、微細加工が容易なシリコン酸化膜中にその表面から深孔を加工して、その後、化学的気相成長法によりRu下部電極を堆積して立体構造を形成する方法について、図13を用いて説明する。図は全て断面を表す。まず、例えばRuからなるプラグ1及び例えばSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmの例えばSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3を堆積する。その後、周知のフォトリソグラフィ法とドライエッチング法を用いて、キャパシタ部層間絶縁膜3を開口部が円筒形、楕円筒形あるいは矩形となるようにプラグ部層間絶縁膜2の表面まで加工する。その後、膜厚30nmの下部ルテニウム電極5を化学的気

相成長法によって堆積すれば、立体構造をもつ下部電極が形成できる(図13(a))。ただし、キャパシタ部層間絶縁膜3の上面に堆積した下部電極を除去し、隣り合うキャパシタ間を電氣的に分離する必要がある。自己整合的に除去することを目的として一般的に用いられる物理的なスパッタエッチングでは、層間絶縁膜の上面に堆積した電極が優先的に除去されるものの、下部電極として利用すべき部分も同時にエッチングの雰囲気さらされてしまうため、円筒形の側壁部の上面付近や底部の中心付近の膜厚が減少し、具体的には図13(b)に示すような形状になる。その後、例えばBSTからなる酸化誘電体6を化学的気相成長法により堆積し、その後、例えばRuからなる上部電極7を化学的気相成長法により堆積してキャパシタ部が完成する(図13(c))。

【0008】この工程では、側壁部の高さが低下することによるキャパシタ面積の低減や、下部電極の膜厚の減少によるキャパシタ抵抗の増大という問題が生じる。そのため、下部電極の一部をスパッタエッチングによって除去する工程を含まずに、隣り合うキャパシタ間の電氣的な分離を行う方法が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するためには、層間絶縁膜中に開口部を形成して孔を加工した後、下部電極を孔の内側面壁に化学的気相成長法で堆積する際に、孔の側面及び底面に選択的に下部電極を堆積させればよい。そうすれば、隣り合うキャパシタ間の下部電極が電氣的に接続されることはないため、従来技術では必要であった層間絶縁膜の上面部に堆積した電極を物理的なスパッタエッチングによって除去する工程が省略でき、その工程で下部電極として必要である部分もエッチングされるという問題点を解決できる。加えて、たとえ層間絶縁膜の上面部にRu膜が堆積したとしても、孔内面への選択性成長により、孔の内面壁に堆積する膜の厚さよりも層間絶縁膜上の膜厚を十分に薄くすることができれば、これを除去する工程を簡便に短時間化することができる。

【0010】上記の技術を実現することができるような、化学的気相成長法においてRu膜の堆積が下地膜に対して選択的になる条件を見出した。そして、この特徴を用いるキャパシタの形成工程を考案した。これを以下に、(1)TiNなどで構成される非選択性層すなわち成膜防止膜の作成方法とその機能、(2)成膜防止膜をキャパシタ間分離層として用いる薄膜Ru電極、(3)成膜防止膜をキャパシタ間分離層として用いるRuプラグ、(4)成膜防止膜をキャパシタ間分離層として用いる埋め込み型Ru電極、(5)極薄Ru膜の選択性層、つまり種層としての機能、(6)極薄Ru膜を種層として用いる埋め込み型Ru電極、(7)極薄Ru膜を種層として用いる薄膜Ru電極、(8)極薄Ru膜を種層と

して用いるRuプラグ、(9)化学的気相成長法を用いて種層を形成する方法、(9)化学的気相成長法を用いて形成した種層上に電極を形成する方法、(10)成膜防止膜と化学的気相成長法を用いて形成する種層の双方を用いる電極形成法、(11)Ru種層の効果を増大させるための望ましい電極形成条件、(12)誘電体膜上に種層を形成して上部Ru電極を形成する方法、そして、(13)化学的気相成長法の膜形成条件に関する制約、の順に説明する。

10 【0011】まず、TiNなどで構成される非選択性層すなわち成膜防止膜の作成方法とその機能について述べる。

【0012】図11を用いて具体的に説明する。図11(a)は、化学的気相成長法によるRu膜の堆積速度の下地依存を示す。ここで説明に用いる以外の具体的な膜形成条件については、発明の実施の形態で説明する。SiO₂膜上では、220℃から240℃の範囲内において堆積温度の増大とともにRu膜の堆積速度が増大する。この領域ではRu膜の堆積は反応律則である。一方TiN膜上では、堆積温度が約255℃まではRu膜が堆積されない。すなわち、本実験の堆積条件下では、堆積温度を少なくとも220℃から255℃の間に設定すれば、Ru膜の堆積は下地に対して選択的になり、SiO₂膜上にはRu膜が成膜されるが、TiN膜上には成膜されない。これは、化学気相成長法で膜の形成初期過程において見られる、基板上に膜が形成されにくい、いわゆるインキュベーション時間を用いて説明することができる。これを図11(b)により説明する。

30 【0013】横軸に膜形成の経過時間、縦軸に形成される膜の膜厚を示す。SiO₂膜上に比べて、TiN膜上では、このインキュベーション時間が長い。つまり、このインキュベーション時間差を利用してやれば、たとえば図中の時間Aでは、TiN膜上にはRu膜が形成されず、SiO₂膜上にのみRu膜を選択的に形成することができる。

【0014】以下に、成膜防止膜をキャパシタ間分離層として用いる薄膜Ru電極の作成方法を説明する。

40 【0015】具体的な工程として、Ru電極を堆積させたくない領域に、あらかじめ例えばTiN膜からなる成膜防止膜を形成しておけば、所望の領域のみにRu電極を堆積できる。前述したように、Ru電極を堆積させたくない領域とは、層間絶縁膜の上面の平坦部を指す。層間絶縁膜を堆積後にTiN膜を全面に堆積し、ここに開口部を設けて孔を層間絶縁膜中に加工する際に、TiN膜も同時に開口するような工程とすれば自己整合的に成膜防止膜を形成できる。その後、Ru膜を下地に対して選択的になる条件で20nmから50nm程度の膜厚で堆積すればよい。この工程によれば、Ru膜は層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部にのみ堆積するため、従来技術では必要であった層間絶縁膜の上面の電極を物理的

なスパッタエッチングによって除去する工程が省略でき、その工程で下部電極として必要である部分もエッチングされるという問題点が解決できる。

【0016】ただし、TiN膜は導電性であるため、本来の目的であるキャパシタ間の電気的な分離は実現できていない。そこで、Ru膜を堆積後に、たとえば、TiN膜を酸化して絶縁化すれば良い。その工程でRu膜が同時に酸化されても、RuO₂膜は導電性を持つため、成膜防止膜のみを絶縁化することが可能である。しかし、Ru膜は酸化によって2倍以上に体積膨張するため、下部電極形状の破壊が懸念される。そのため、Ru膜を酸化させずにTiN膜のみを絶縁化するのが望ましい。

【0017】TiNはRuよりも酸化物生成自由エネルギーの絶対値が大きいので、適切な酸化条件を選択すれば、Ru膜を酸化させずにTiN膜のみを酸化して絶縁化することが可能である。

【0018】成膜防止膜としては、上記の理由から、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーの絶対値が大きい材料を用いればよく、具体的には、TiN膜のみならず、Ti, W, Ta, WN膜等を用いても同様の効果が得られる。また、成膜防止膜としてあらかじめ絶縁性の材料を用いれば、成膜防止膜を酸化して絶縁化する工程が省略できる。具体的には、Ti, W, Ta等の酸化物を用いればよい。また、下部電極を堆積後に成膜防止膜をドライエッチングやウェットエッチングによって除去しても、キャパシタ間の電気的な分離は実現できる。これらの工程後、例えばBST膜からなる誘電体と、例えばRu膜からなる上部電極を順に堆積すれば、所望の立体構造のキャパシタが形成できる。ここでは、成膜防止膜を除去した場合は、キャパシタ部層間絶縁膜の上面部に分離層が存在しないような、層間絶縁膜と誘電体が直接接する構造となる。

【0019】次に、成膜防止膜をキャパシタ間分離層として用いるRuプラグの加工方法を説明する。

【0020】上記の化学的気相成長法によるRu膜の選択成長を利用すれば、埋め込み法によりRuプラグを容易に形成することができる。具体的には、上で説明したように、まず、成膜防止膜を形成し、次にプラグ孔を開孔することにより、Ru膜を埋め込ませたくない層間絶縁膜の上面が被覆されたプラグ孔を形成する。この上に、化学的気相成長法によってRu膜を選択的に堆積させれば、所望のプラグ孔の内側のみにRu膜が埋め込まれるため、Ruプラグを形成することができる。その後、プラグの表面を化学的機械的研磨法によって平坦化するのが望ましい。その際、成膜防止層は研磨のストッパーとして利用できる。また、プラグを形成後、成膜防止層は、下部電極の形成の場合と同様に、選択的に酸化して絶縁化するか、除去すればよい。

【0021】同様にして、成膜防止膜をキャパシタ間分

離層として用いる埋め込み型Ru電極の形成方法を説明する。

【0022】上記の化学的気相成長法によるRu膜の選択成長を利用すれば、埋め込み法による凸型の下部Ru電極の形成についても容易に実現できる。具体的な工程として、上のプラグ形成の場合と同様に、Ru電極を埋め込ませたい領域以外の領域に、あらかじめ例えばTiN膜からなる成膜防止膜を形成しておけば、所望の領域のみにRu電極が堆積するため、Ru膜を埋め込むことができる。Ru電極を埋め込ませたい領域以外の領域とは、層間絶縁膜の上面の平坦部を指す。層間絶縁膜を堆積後に例えばTiN膜を全面に堆積し、開口部が円筒形、楕円筒形あるいは矩形となるように層間絶縁膜を加工する際に、同時にTiN膜も開口するような工程とすれば、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。その後、下地に対して選択的になる条件、つまり図11(b)における形成時間AでRu膜を堆積すればよい。この工程によれば、Ru膜は層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部にのみ堆積するため、開口孔をRu膜で埋め込むことができる。その後、層間絶縁膜を除去すれば、凸型の下部Ru電極を実現できる。

【0023】あるいは、Ru電極を埋め込ませたくない領域にあらかじめ設けたTiN膜などからなる成膜防止膜上にもRu膜が堆積してもかまわない。つまり、図11(b)でAよりも長い時間、つまりTiN膜上のインキュベーション時間を経過するような時間BまでRu膜を形成すれば、TiN膜上にもRu膜が形成される。しかし、成膜防止膜上のRu膜の膜厚は層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部に形成される膜厚と比べて十分小さいので、開口部が先に塞がれることなく、層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部にRu膜を堆積させることができる。加えて、成膜防止膜上のRu膜の膜厚が小さいので、研磨などによってこれを除去する時にも、層間絶縁膜上のRu膜を除去するよりも短時間でこれを除去することができる。続いて埋め込んだRu電極回りの層間絶縁膜を除去すれば、凸型の下部Ru電極を実現できる。ここで、Ru電極が後熱処理によって変形するのを防ぐために、層間絶縁膜を除去する前に熱処理によって埋め込まれたRu電極を焼き締めておくことが望ましい。

【0024】成膜防止膜としては、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーの絶対値が大きい材料を用いればよく、具体的には、TiN膜のみならず、Ti, W, Ta, WN膜や、Ti, W, Ta等の酸化物膜等を用いても同様の効果が得られる。これらの工程後、例えばBST膜からなる誘電体と、例えばRu膜からなる上部電極を順に堆積すれば、所望の凸型の立体構造キャパシタが形成できる。

【0025】次に、極薄Ru膜の選択性層、つまり種層としての機能を説明する。

【0026】化学的気相成長法において、Ru膜上への

選択成長を利用して電極を形成する方法を、図 11

(b) を用いて説明する。Ru 膜上に化学的気相成長法を用いて Ru 膜を形成する時には、インキュベーション時間を消滅させることができる。つまり、図 11 (b) 中の時間 C で膜形成を止めれば、SiO₂ 膜上には Ru 膜は堆積しないが、Ru 膜上のみ Ru 膜が堆積するような選択的条件を選ぶことができる。より具体的な条件で説明すると、図 11 (a) より、堆積温度が約 220℃までは、SiO₂ 膜上には Ru 膜は堆積しないが、Ru 膜上には Ru 膜は堆積する。すなわち、本実験の堆積条件下では、堆積温度を例えば 210℃に設定すれば、Ru 膜の堆積は SiO₂ 膜つまり下地に対して選択的になる。この下地選択性を利用すれば、埋め込み法によるプラグや凸型の下部 Ru 電極を容易に実現できる。

【0027】まず、極薄 Ru 膜を種層として用いる埋め込み方法による凸型下部 Ru 電極の形成工程について説明する。

【0028】工程として、Ru 電極を堆積させたい領域に、あらかじめ薄い Ru 膜を形成しておけば、所望の領域に Ru 電極を埋め込むことができる。Ru 電極を堆積させたい領域とは、層間絶縁膜に形成した孔の側面と底面を指す。層間絶縁膜中に開口部形成して孔を加工しておき、例えばスパッタリング法で Ru 膜を全面に堆積する。これを種層と呼ぶ。このようにスパッタリング法で孔の内面に Ru 膜種層を形成することができるなら、化学的気相成長法など不要と思われるが、これは矛盾しない。なぜなら、種層には、化学的気相成長法で形成する電極に要求されるような平坦性、均一性および被覆率のいずれも要求されないからである。例えば、厚さ 1 nm 程度の不連続膜でも十分に種層として機能する。これより薄くても良いがむしろ、これより薄い膜を形成すること自体が困難となる。不連続な極薄膜でも良いならば、スパッタリング法などの段差被覆性に劣る成膜法を用いても、十分に種層を形成することができる。種層を形成後、化学的機械的研磨法によって、層間絶縁膜の上面に堆積した Ru 種層を除去する時も、種層は薄いので、短時間でこれを除去することができる。あるいは、孔内面の種層が完全になくならないならば、スパッタエッチングにより除去しても良い。その後、上記の下地に対して選択的になる条件下で、化学的気相成長法により Ru 膜を堆積する。この工程によれば、Ru 膜は層間絶縁膜の側面及び底部にのみ堆積するため、開口孔を Ru 膜で埋め込むことができる。

【0029】あるいは、層間絶縁膜の上面にも Ru 膜が堆積してもかまわない。つまり、図 11 (b) で C よりも長い時間、つまり層間絶縁膜上のインキュベーション時間を経過するような時間 D まで Ru 膜を形成すれば、層間絶縁膜上にも Ru 膜が形成される。しかし、層間絶縁膜上の Ru 膜の膜厚は層間絶縁膜に設けた孔内の種層の側面及び底部に形成される膜厚と比べて十分小さい

ので、開口部が先に塞がれることなく、層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部に Ru 膜を堆積させることができる。この層間絶縁膜上に形成された Ru 膜は、種層上の Ru 膜と比較して十分薄いので、研磨などにより短時間で除去することができる。その後、埋め込んだ Ru 電極回りの層間絶縁膜を除去すれば、凸型の下部 Ru 電極が実現できる。ここで、Ru 電極が後熱処理によって変形するのを防ぐために、層間絶縁膜を除去する前に熱処理によって焼き締めておくことが望ましい。これらの工程後、例えば BST 膜からなる誘電体と、例えば Ru 膜からなる上部電極を順に堆積すれば、所望の凸型の立体構造キャパシタを形成できる。

【0030】もちろん、極薄 Ru 膜を種層として用いる方法は、埋め込み電極ばかりでなく薄膜 Ru 電極の形成方法にも適用できる。

【0031】つまり、種層上に 20 nm から 50 nm 程度の厚さの電極を形成するキャパシタ構造にも、この方法は適用できる。種層を用いることで、図 11 (b) に示すように、膜厚の増大は膜形成時間に対して原点を通り比例するので、膜厚をより精度良く制御することができる。種層を形成する方法は、埋め込みによる凸型電極を形成する場合と同じである。種層上に化学的気相成長法を用いて、図 11 (b) の条件 C を選んで選択的に 20 nm から 50 nm 程度 Ru 膜を形成すれば、層間絶縁膜上には Ru 膜は形成されないで、キャパシタ間は電氣的に絶縁される。こうしてできた下部電極上に、例えば BST 膜からなる誘電体と、例えば Ru 膜からなる上部電極を順に堆積すれば、所望の薄膜 Ru 電極を有する立体構造キャパシタを形成できる。

【0032】次に、極薄 Ru 膜を種層として用いる Ru プラグの形成方法について簡単に説明する。ここでは、Ru 膜上への Ru 膜の選択成長を利用して、埋め込み法により Ru プラグを形成する。下部電極の形成方法と全く同様に、あらかじめ薄い Ru 膜による種層をプラグ孔の内面に形成しておけば、所望の領域に Ru 電極を埋め込むことができ、Ru プラグが得られる。その後、プラグの表面を化学的機械的研磨法によって平坦化するのが望ましい。

【0033】さらに、化学的気相成長法を用いて種層を形成する方法について説明する。この方法の利点は、種層には電極ほどの均一性や連続性が要求されない点にある。

【0034】Ru 膜を選択形成する種層となる Ru 膜の形成方法は、上記のスパッタ法に限らず、化学的気相成長法を用いることもできる。具体的には、層間絶縁膜を開口部が円筒形、楕円筒形あるいは矩形となるように加工しておき、まず、化学的気相成長法で Ru 膜の種層を全面に堆積する。次に、化学的機械的研磨法あるいは種層がなくなると限りスパッタエッチング法によって、層間絶縁膜の上面に堆積した Ru 膜を除去する。こ

で、一度Ru膜を熱処理によって焼き締めることにより、より金属的な種層として機能を良好にする。そして、化学的気相成長法により、Ru膜をこの種層上に対して選択的になる条件下で堆積すればよい。これ以降の詳細な手順は上で説明したスパッタリング法で種層を形成する場合と同じである。この一連の工程によれば、Ru膜が層間絶縁膜に形成した孔の側面及び底部にのみ堆積するため、開口部をRu膜で埋め込む凸型の下部Ru電極や、厚さが20nmから50nm程度の薄膜Ru電極を形成することができる。

【0035】次に、成膜防止膜と化学的気相成長法を用いて形成する種層の双方を用いる電極形成法について説明する。

【0036】種層として化学的気相成長法を用いる場合、前述した成膜防止層と組み合わせれば、層間絶縁膜上に堆積したRu膜を除去する工程を省略できる。まず、種層となるRu電極を堆積させたくない領域に、あらかじめ例えばTiN膜からなる成膜防止膜を形成しておけば、所望の領域のみにRu電極を堆積できる。Ru電極を堆積させたくない領域とは、層間絶縁膜の上面の平坦部を指す。層間絶縁膜を堆積後にTiN膜を全面に堆積し、電極孔もしくはプラグ孔を層間絶縁膜中に形成する。同時に、TiN膜も開口する工程にすれば自己整合的に成膜防止膜を形成できる。種層のRu膜は熱処理によって焼き締めておくことが望ましい。その理由は先に述べたように、より金属的な種層を形成するためである。その後、下地に対して選択的になる条件で化学的気相成長法によるRu膜を堆積する。

【0037】この工程によれば、Ru膜は層間絶縁膜に設けた孔の側面及び底部にのみ堆積する。形成するRu電極の形態としては、埋め込み方法による凸型電極でも良いし、厚さ20nmから50nmの薄膜電極のいずれでも良い。埋め込み方式による凸型電極あるいはプラグの場合には、この工程によれば、Ru膜は層間絶縁膜の側面及び底部にのみ堆積するため、開口部をRu膜で埋め込むことができる。

【0038】もちろん、開口部のある層間絶縁膜面上にもRu膜が堆積しても良い。その場合には、層間絶縁膜平面上に堆積したRu膜をスパッタエッチングや化学的器械的研磨法で除去する工程が付与される。最後に、埋め込んだRu周辺の層間絶縁膜を除去すれば、凸型の下部Ru電極およびRuプラグを実現できる。ここで、Ru電極が後熱処理によって変形するのを防ぐために、層間絶縁膜を除去する前に熱処理によって焼き締めておくことが望ましい。これらの工程後、例えばBST膜からなる誘電体と、例えばRu膜からなる上部電極を順に堆積すれば、所望の凸型の立体構造キャパシタを形成できる。

【0039】次に、Ru種層の効果を増大させるための、化学的気相成長法を用いてRu電極を形成するとき

の望ましい電極形成条件について説明する。ここでは、種層上への化学的気相成長法によるRu膜形成が、低温でより顕著となる現象を利用する。

【0040】図1(c)を用いてこれを説明する。横軸を化学的気相成長法による形成温度、縦軸をRu膜上/SiO₂膜上で定義する膜形成速度の比とする。膜形成中の酸素濃度が10から30%の時には300℃より低い温度で、著しい種層上での形成速度の増大が見られる。一方、酸素濃度が70%の時には、種層上の形成速度の増大は見られない。したがって、Ru膜上への選択的成長により、Ru下部電極、Ru下部埋め込み電極およびRuプラグを形成するときには、酸素濃度は70%を下回ることが望ましい。酸素濃度の下限は有機ルテニウム化合物原料の分解に必要な0.01%を超えることが望ましい。

【0041】次に、誘電体膜上に種層を形成して上部Ru電極を形成する方法について説明する。

【0042】立体構造のキャパシタでは、上部電極も被覆性に優れる化学的気相成長法での形成が必須である。化学的気相成長法によってRu膜を形成するためには、原料の分解温度以上に形成温度を設定する必要がある。しかし、形成温度が高温になると、例えばBST膜からなる誘電体膜においては酸素欠損が生じたり、還元されたりするなどの問題が発生する。これを解決する一つの方法は、上部Ru電極形成にも種層を用いる方法である。具体的には、例えばBST膜からなる誘電体膜を形成後に、例えばスパッタリング法でRu膜の種層を形成する。次に、種層上に化学的気相成長法により選択的に形成される条件下でRu膜を堆積する。この時、種層が存在することにより、BST膜の表面が化学的気相成長法の雰囲気と直接さらされなくなるので、上部電極/誘電体界面を化学的に安定化することができ、結果として、キャパシタ特性の劣化を抑制することができる。この時は、選択成長が可能な上限温度は図11(c)での最高温度450℃を超えないことが望ましい。これ以上の温度では、誘電体膜とRu金属膜との間で相互反応が始まる。上記問題を解決するもうひとつの方法は、図11(c)で説明した、低温で種層の効果が増大する現象を利用する方法である。この時、誘電体膜上に直接形成する場合に比べてより低温でRu膜を形成することができるので、上記の誘電体膜に酸素欠損が発生するなどの問題が解決できる。種層を用いたとしても、選択性Ru金属膜の形成温度は200℃よりも高いことが望ましい。これ以下の温度では、有機ルテニウム化合物原料の分解が促進されない。

【0043】最後に、化学的気相成長法の膜形成条件に関する制約について述べる。図11における選択成長する形成温度や酸素圧力の境界条件は、まず、装置構造によって変化する。膜形成温度は、試料の加熱方法、温度の測定方法などの違いによって、一義的に決定できない

のは一般的である。圧力は、装置内のガスの流れ方、試料とガスの流れとの位置関係に大きく左右される。ただし、装置内の全圧力は10 Torrを超えると気相反応が始まり、0.1 Torr以下では膜形成速度が激減するので、この間にあることが望ましい。また、Ru原料の違いは基本的に境界条件に影響を与える。さらに、同じRu原料を用いても、Ru原料を溶媒に希釈して搬送する手段を用いれば、原料をそのまま固体昇華やバブリング気化して搬送する方法と比較して、一般的に、境界条件はより高温、高酸素分圧側へシフトする。さらに、同じ溶媒希釈法でも、溶媒の違いはまた境界条件を移動させる。

【0044】しかし、いずれの場合でも、適当な形成条件を選択すれば、化学的気相成長法によって、Ru膜を、TiNなどの成膜防止層と、シリコン酸化膜と、Ru膜の間で選択成長させることができるという本質は変わらない。加えて、選択成長の全体的傾向は、図11に示す傾向と一致する。つまり、本発明はすべてに対して適用され、同様にキャパシタ構造を実現することができる。

【0045】

【発明の実施の形態】<実施例1>実施例1を図1で説明する。これは、成膜防止膜を用いてルテニウム膜を選択的に堆積し、凹型の下部ルテニウム電極を形成する工程である。

【0046】まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3をモノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。続いて、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiターゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N₂流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとして成膜防止膜4を、キャパシタ部層間絶縁膜3の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。

【0047】次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した(図1

(a))。この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜3の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、キャパシタ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部内側の底面及び側面を、キャパシタとして利用する。その後、膜厚30nmのRuからなる下部電極5を化学的気相成長法によって堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)

2[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の地下選択性が生じるため、(図1(b))に示すように、開口部の底面(Ruからなるプラグ1上とSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上)と側面(キャパシタ部層間絶縁膜3上)にはRu膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面(TiN膜からなる成膜防止膜4上)にはRu膜は堆積しない。

【0048】ただし、TiN膜は導電性であるため、本来の目的であるキャパシタ間の電気的な分離は実現できていない。そこで、下部電極のRu膜を堆積後に、酸化熱処理を行った。TiNはRuよりも酸化物生成自由エネルギーの絶対値が大きいため、Ru膜を酸化させずにTiN膜のみを酸化して絶縁化させることが可能である。具体的には、酸素気流中で400℃、10分間の熱処理を行えば、TiN膜は、酸化されてTiO₂膜となり絶縁化するが、Ru膜の表面は、酸化されるものの、バルクはRu金属膜のまま残存する。または、意図的な酸化熱処理を行わなくても、誘電体のBST膜の堆積時または結晶化熱処理時に酸化性の雰囲気さらされるため、成膜防止膜のTiN膜は、酸化して絶縁化する。これらの工程により、キャパシタ部層間絶縁膜の上面部に分離層8が形成できる(図1(c))。

【0049】その後、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を化学的気相成長法によって順次堆積した(図1(d))。BST膜の堆積条件は、Ba原料としてBa(DPM)2[Ba{(CH₃)₃CCOCH₂COCH(CH₃)₃}:バリウムジピバロイルメタン]、Sr原料としてSr(DPM)2[Sr{(CH₃)₃CCOCH₂COCH(CH₃)₃}:ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti原料としてTi(OC₃H₇)₄(トリイソプロポキシドチタニウム)を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は400℃、圧力は0.5 Torrである。BST膜堆積後に、BST膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で600℃、30秒間である。BST膜の熱処理後に堆積した上部電極のRuの成長条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。ただし、キャリアガスであるArに対して10%のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆

積する。

【0050】この実施例1を用いれば、下部電極のRuの堆積後にスパッタエッチング法によってキャパシタ間の電気的な分離を行う工程が省略できる。

【0051】成膜防止膜の材料は、上記のTiN膜に限らず、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーが小さい（絶対値が大きい）材料であればよく、例えば、Ti、W、Ta、Pbなどの金属やそれらの窒化物でも同様の効果が得られる。酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0052】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)₂[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)₂[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)₃[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂CO(CH₃)₃}:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0053】下部Ru電極の堆積条件は、上記のものに限らず、SiO₂膜上には膜が形成されるが成膜防止膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、200℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は250℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0054】＜実施例2＞実施例2を図2で説明する。これは、実施例1と同様に、成膜防止膜を用いてルテニウム膜を選択的に堆積し、凹型の下部ルテニウム電極を形成する工程であるが、酸化物誘電体を形成する前に成膜防止膜を除去する点が異なる。

【0055】まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3をモノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。続いて、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiタ

ーゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N₂流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィー法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとして成膜防止膜4を、キャパシタ部層間絶縁膜3の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した(図2(a))。この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜3の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、キャパシタ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部の底面及び側面を、キャパシタとして利用する。その後、膜厚30nmのRuからなる下部電極5を化学的気相成長法によって堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図2(b))に示すように、開口部の底面(Ruからなるプラグ1上とSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上)と側面(キャパシタ部層間絶縁膜3上)にはRu膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面(TiN膜からなる成膜防止膜4上)にはRu膜は堆積しない。

【0056】ただし、TiN膜は導電性であるため、本来の目的であるキャパシタ間の電気的な分離は実現できていない。そこで、下部電極のRu膜を堆積後に、TiN膜を除去した。TiN膜はCl₂ガスによって蒸気圧の高い塩化チタンが形成されるためエッチングされるが、Ru膜はCl₂ガスに対する反応性が相対的に低い

ためエッチングされない。そのため、Ru膜を残してTiN膜のみを除去することが可能である(図2(c))。その後、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を化学的気相成長法によって順次堆積した(図2(d))。BST膜の堆積条件は、Ba原料としてBa(DPM)₂[Ba{(CH₃)₃CCOCH₂CO(CH₃)₃}:バリウムジピバロイルメタン]、Sr原料としてSr(DPM)₂[Sr{(CH₃)₃CCOCH₂CO(CH₃)₃}:ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti原料としてTi(OC₃H₇)₄(トリイソプロポキシドチタニウム)を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は350℃、圧力は0.5 Torrである。BST膜堆積

10

20

30

40

50

後に、BST膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で600℃、1分間である。BST膜の熱処理後に堆積した上部電極のRuの成長条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。ただし、キャリアガスであるArに対して10%のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この実施例2を用いれば、下部電極のRuの堆積後にスパッタエッチング法によってキャパシタ間の電気的な分離を行う工程が省略できる。

【0057】成膜防止膜の材料は、上記のTiN膜に限らず、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーが小さい(絶対値が大きい)材料であればよく、例えば、Ti, W, Ta, Pbなどの金属やそれらの窒化物でも同様の効果が得られる。酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、

ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0058】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)₂[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)₂[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)₃[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂CO(CH₃)₃}:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0059】下部Ru電極の堆積条件は、上記のものに限らず、SiO₂膜上には膜が形成されるが成膜防止膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、200℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は250℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0060】<実施例3>実施例3を図3で説明する。これは、成膜防止膜を用いてルテニウム膜を選択的に堆積し、凸型の下部ルテニウム電極を形成する工程であ

る。

【0061】まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3を、モノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。続いて、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiターゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N₂流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとして成膜防止膜4を、キャパシタ部層間絶縁膜3の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。

【0062】次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した(図3

(a))。この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜3の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、キャパシタ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。その後、Ruからなる下部電極5を化学的気相成長法によって堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図3

(b))に示すように、開口部の底面(Ruからなるプラグ1上とSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上)と側面(キャパシタ部層間絶縁膜3上)にはRu膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面(TiN膜からなる成膜防止膜4上)にはRu膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部がRuで埋め込まれる。この段階で、下部ルテニウム電極の表面を化学的機械的研磨法によって平坦化してもよい。その場合、成膜防止膜のTiNが研磨のストッパーとなる。Ru膜を埋め込んだ後に、成膜防止膜4と層間絶縁膜3を除去すれば、凸型の下部ルテニウム電極が形成できる(図3(c))。ここで、後熱処理によって下部ルテニウム電極が変形するのを防ぐために、成膜防止膜4と層間絶縁膜3を除去する前に、下部ルテニウム電極を熱処理によって焼き締めることが望ましい。具体的には、不活性雰囲気中、例えばアルゴン中で、700℃、1分間の熱処理を行った。熱処理温度は、誘電体酸化膜の結晶化熱処理温度よりも高

温であることが望ましい。

【0063】その後、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を化学的気相成長法によって順次堆積した(図3(d))。BST膜の堆積条件は、Ba原料としてBa(DPM)2[Ba{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:バリウムジピバロイルメタン]、Sr原料としてSr(DPM)2[Sr{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti原料としてTi(OC3H7)4(トリイソプロポキシドチタニウム)を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は400℃、圧力は0.5 Torrである。BST膜堆積後に、BST膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で600℃、30秒間である。BST膜の熱処理後に堆積した上部電極のRuの成長条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。ただし、キャリアガスであるArに対して10%のO2ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO2膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。

【0064】この実施例3を用いれば、凸型の下部ルテニウム電極を容易に実現できる。

【0065】成膜防止膜の材料は、上記のTiN膜に限らず、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーが小さい(絶対値が大きい)材料であればよく、例えば、Ti, W, Ta, Pbなどの金属やそれらの窒化物でも同様の効果が得られる。酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0066】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)2[Ru(C5H5)2:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)2[Ru(CH3C5H4)2:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)3[Ru{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0067】下部Ru電極の堆積条件は、上記のものに限らず、SiO2膜上には膜が形成されるが成膜防止膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.

1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、200℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は250℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

10 【0068】<実施例4>実施例4を図4で説明する。これは、成膜防止膜を用いてルテニウム膜を選択的に堆積し、ルテニウムプラグを形成する工程である。

【0069】まず、SiO2からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiターゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N2流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを現像し、それをマスクとして成膜防止膜4をプラグ部層間絶縁膜2の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が円筒形になるようにした。

20 【0070】次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてプラグ部層間絶縁膜3をドライエッチング法によって加工した(図4(a))。この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちプラグ部層間絶縁膜2の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、プラグ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が円筒形になるようにし、開口部をプラグとして利用する。その後、Ruからなるプラグ9を化学的気相成長法によって堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO2ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO2膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図4(b))に示すように、開口部の底面と側面にはRu膜が堆積するが、プラグ部層間絶縁膜の上面(TiN膜からなる成膜防止膜4上)にはRu膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部がRuで埋め込まれる。この段階で、ルテニウムプラグの表面を化学的機械的研磨法によって平坦化してもよい。その場合、成膜防止膜のTiNが研磨のストップパーとなる。

50 【0071】ここで、TiN膜は導電性であるため、プラグ間の電気的な分離ができていない。そこで、Ruプ

ラグを堆積後に、酸化熱処理を行った。TiNはRuよりも酸化物生成自由エネルギーの絶対値が大きいので、Ru膜を酸化させずにTiN膜のみを酸化して絶縁化させることが可能である。具体的には、酸素気流中で400℃、10分間の熱処理を行えば、TiN膜は、酸化されてTiO₂膜となり絶縁化するが、Ru膜の表面は、酸化されるものの、バルクはRu金属膜のまま残存する。これらの工程により、隣接するプラグ間が電氣的に絶縁されたルテニウムプラグが形成できる(図4(c))。

【0072】その後、SiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3と、ルテニウムからなる下部電極10と、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を形成した(図4(d))。

【0073】この実施例4を用いれば、埋め込みによってルテニウムプラグを容易に実現できる。

【0074】成膜防止膜の材料は、上記のTiN膜に限らず、Ruよりも酸化物生成自由エネルギーが小さい(絶対値が大きい)材料であればよく、例えば、Ti, W, Ta, Pbなどの金属やそれらの窒化物でも同様の効果が得られる。酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0075】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)₂[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)₂[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)₃[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂COCH(CH₃)₃}:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0076】Ruプラグの堆積条件は、上記のものに限らず、SiO₂膜上には膜が形成されるが成膜防止膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、200℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は250℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0077】<実施例5>実施例5を図5で説明する。

これは、実施例4と同様に、成膜防止膜を用いてルテニウム膜を選択的に堆積し、ルテニウムプラグを形成する工程であるが、成膜防止膜を除去する点異なる。

【0078】まず、SiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiターゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N₂流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとして成膜防止膜4をプラグ部層間絶縁膜2の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてプラグ部層間絶縁膜3をドライエッチング法によって加工した(図5(a))。

【0079】この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちプラグ部層間絶縁膜2の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、プラグ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部をプラグとして利用する。その後、Ruからなるプラグ9を化学的気相成長法によって堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図5(b))に示すように、開口部の底面と側面にはRu膜が堆積するが、プラグ部層間絶縁膜の上面(TiN膜からなる成膜防止膜4上)にはRu膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部がRuで埋め込まれる。

【0080】ここで、TiN膜は導電性であるため、プラグ間の電氣的な分離ができていない。そこで、Ruプラグを堆積後に、TiN膜を除去した。TiN膜はCl₂ガスによって蒸気圧の高い塩化チタンが形成されるためエッチングされるが、Ru膜はCl₂ガスに対する反応性が相対的に低いのでエッチングされない。そのため、Ru膜を残してTiN膜のみを除去することが可能である。この段階では、ルテニウムプラグの表面がプラグ部層間絶縁膜の表面より上部へ出ているため、プラグの表面を化学的機械的研磨法によって平坦化するのが好ましい。以上の工程により、ルテニウムの埋め込みプラグが完成する(図5(c))。

【0081】その後、SiO₂からなるキャパシタ部層

間絶縁膜 3 と、ルテニウムからなる下部電極 10 と、BST 膜からなる酸化物誘電体 6 と Ru 膜からなる。上部電極 7 を形成した (図 5 (d))。

【0082】この実施例 5 を用いれば、埋め込みによってルテニウムプラグを容易に実現できる。

【0083】成膜防止膜の材料は、上記の TiN 膜に限らず、Ru よりも酸化物生成自由エネルギーが小さい (絶対値が大きい) 材料であればよく、例えば、Ti, W, Ta, Pb などの金属やそれらの窒化物でも同様の効果が得られる。酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0084】また、化学的気相成長法の原料は、上記の Ru(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)₂[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru(MeCp)₂[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru(DPM)₃[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃]₃:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ru の有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0085】Ru プラグの堆積条件は、上記のものに限らず、SiO₂ 膜上には膜が形成されるが成膜防止膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は 0.1 Torr を超えてかつ 10 Torr を超えないことが必要である。形成温度は、200℃を超えて 300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru 原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ru の選択性が得られる条件が 50℃から 100℃高温側へシフトするため、形成温度は 250℃を超えて 400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ 70%を超えないことが必要である。

【0086】<実施例 6>実施例 6 を図 6 で説明する。これは、スパッタ法と化学的気相成長法の 2 段階でルテニウム膜を選択的に堆積し、凸型の下部ルテニウム電極を形成する工程である。

【0087】まず、Ru からなるプラグ 1 及び SiO₂ からなるプラグ部層間絶縁膜 2 上に、膜厚 400 nm の SiO₂ からなるキャパシタ部層間絶縁膜 3 をモノシランガスを原料とするプラズマ CVD 法によって堆積した。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜 3 をプラグ 1 の表面までドライエッチング

法によって加工した。加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部を下部電極として利用する。レジスト除去後、膜厚 25 nm 相当のスパッタリング法による下部 Ru 電極 11 を堆積した。Ru 膜のスパッタ条件は、純度 99.99% の Ru ターゲットを用い、基板温度は 300℃、入射電力は 1 kW、圧力は 1 mTorr である。スパッタ法は段差被覆性が劣るため、膜厚の分布を強調して描くと開口部の側面と断面は膜厚が薄くなり、図 6 (a) に示す形状となる。次に、化学的機械的研磨法によって、キャパシタ部層間絶縁膜 3 の上面に形成されている Ru 膜を除去した (図 6 (b))。この方法により、化学的気相成長法によって Ru 膜を埋め込みたい領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜 3 の開口部に下地となる Ru 膜を形成できる。ここで、化学的機械的研磨法によって Ru 膜を除去する際に、キャパシタ部層間絶縁膜の表面部に Si₃N₄ などのストッパーを形成しておくことが望ましい。このストッパーは化学的機械的研磨後に除去してもよいし、そのまま残しておいても差し支えない。また、化学的機械的研磨時に、キャパシタ部層間絶縁膜の凹部にパーティクルが落ちるのを防ぐためにシリコン酸化膜を埋め込んでおくことが望ましい。このシリコン酸化膜は化学的機械的研磨後に除去する必要がある。化学的機械的研磨法による Ru 膜の除去後に、化学的気相成長法による下部ルテニウム電極 12 を堆積した。Ru 下部電極の堆積条件は、原料の Ru(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 200℃、圧力は 0.5 Torr である。原料の分解を促進するために、キャリアガスである Ar に対して 1% の濃度の O₂ ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、RuO₂ 膜は形成されず、Ru 金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図 6 (c)) に示すように、開口部の底面と側面には Ru 膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面には Ru 膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部が Ru で埋め込まれる。この段階で、下部ルテニウム電極の表面を化学的機械的研磨法によって平坦化してもよい。その場合、前述した Si₃N₄ 膜を残しておけば研磨のストッパーとなる。ルテニウム膜を埋め込んだ後、キャパシタ部層間絶縁膜 3 を除去すれば、凸型の下部ルテニウム電極が形成できる。ここで、後熟処理によって下部ルテニウム電極が変形するのを防ぐために、キャパシタ部層間絶縁膜 3 を除去する前に、下部ルテニウム電極を熱処理によって焼き締めることが望ましい。具体的には、不活性雰囲気中、例えばアルゴン中で、700℃、1 分間の熱処理を行えばよい。熱処理温度は、誘電体酸化膜の結晶化熱処理温度よりも高温であることが望ましい。

【0088】その後、BST 膜からなる酸化物誘電体 6

とRu膜からなる。上部電極7を化学的気相成長法によって順次堆積した(図6(d))。BST膜の堆積条件は、Ba原料としてBa(DPM)2[Ba{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:バリウムジピバロイルメタン]、Sr原料としてSr(DPM)2[Sr{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti原料としてTi(OC3H7)4(トリイソプロポキシドチタニウム)を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は4100℃、圧力は0.5 Torrである。BST膜堆積後に、BST膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で600℃、20秒間である。BST膜の熱処理後に堆積した上部電極のRuの成長条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。ただし、キャリアガスであるArに対して10%のO2ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、膜は、酸化されず、Ru金属膜が堆積する。

【0089】この実施例6を用いれば、凸型の下部ルテニウム電極を容易に実現できる。

【0090】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0091】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)2[Ru(C5H5)2:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)2[Ru(CH3C5H4)2:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)3[Ru{(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0092】下部ルテニウム電極の堆積条件は、上記のものに限らず、Ru膜上には膜が形成されるがSiO2上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は200℃を超えて400℃を超えないこ

とが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0093】<実施例7>実施例7を図7で説明する。これは、スパッタ法と化学的気相成長法の2段階でルテニウム膜を選択的に堆積し、ルテニウムプラグを形成する工程である。

【0094】まず、SiO2からなるプラグ部層間絶縁膜2上を形成した。その後、周知のフォトリソグラフィによってレジストを塗布、現像し、それをマスクとしてプラグ部層間絶縁膜2をドライエッチング法によって加工した。なお、プラグ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が円筒形になるようにし、開口部をプラグとして利用する。レジスト除去後、膜厚5nm相当のスパッタリング法による下部Ru電極11を堆積した。Ru膜のスパッタ条件は、純度99.99%のRuターゲットを用い、基板温度は300℃、入射電力は1kW、圧力は1mTorrである。スパッタ法は段差被覆性が劣るため、開口部の側面と断面は膜厚が薄くなり、図7(a)に示す形状となる。もちろん、スパッタ形成膜の厚さが5nmと薄いので、図は強調図である。

【0095】次に、化学的機械的研磨法によって、プラグ部層間絶縁膜3の上面に形成されているRu膜を除去した(図7(b))。この方法により、化学的気相成長法によってRu膜を埋め込みたい領域、すなわちプラグ部層間絶縁膜2の開口部に下地となるRu膜を形成できる。ここで、化学的機械的研磨法によってRu膜を除去する際に、プラグ部層間絶縁膜の表面部にSi3N4などのストッパーを形成しておくことが望ましい。このストッパーは化学的機械的研磨後に除去してもよいし、そのまま残しておいても差し支えない。また、化学的機械的研磨時にプラグ部層間絶縁膜の凹部にパーティクルが落ちるのを防ぐためにシリコン酸化膜を埋め込んでおくことが望ましい。このシリコン酸化膜は化学的機械的研磨後に除去する必要がある。化学的機械的研磨法によるRu膜の除去後に、化学的気相成長法によるルテニウムプラグ14を堆積した。Ruプラグの堆積条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C2H5C5H4)2:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は200℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO2ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO2膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図7(b))に示すように、開口部の底面と側面にはRu膜が堆積するが、プラグ部層間絶縁膜の上面にはRu膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部がRuで埋め込まれる。この段階で、ルテニウムプラグの表面を化学的機械的研磨法によって平坦

化してもよい。その場合、前述した Si₃N₄膜を残しておけば研磨のストッパーとなる。

【0096】その後、SiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3と、ルテニウムからなる下部電極10と、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を形成した(図7(d))。

【0097】この実施例7を用いれば、埋め込みによってルテニウムプラグを容易に実現できる。

【0098】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0099】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)₂[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)₂[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)₃[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃}:ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0100】Ruプラグの堆積条件は、上記のものに限らず、Ru膜上には膜が形成されるがSiO₂膜上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は200℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0101】<実施例8>実施例8を図8で説明する。これは、化学的気相成長法でルテニウム膜を2段階で堆積し、凸型の下部ルテニウム電極を形成する工程である。

【0102】まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3をモノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した。加工形状は、開口部が楕円筒形に

なるようにし、開口部を下部電極として利用する。まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3をモノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。その後、周知のフォトリソグラフィ法によってレジストを現像し、それをマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した。加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部を下部電極として利用する。レジストを除去後、化学的気相成長法による第一の下部ルテニウム電極15を全面に堆積した(図8(a))。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。次に、化学的機械的研磨法によって、キャパシタ部層間絶縁膜3の上面に形成されているRu膜を除去した(図8(b))。この方法により、化学的気相成長法によってRu膜を埋め込みたい領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜3の開口部に下地となるRu膜を形成できる。ここで、化学的機械的研磨法によってRu膜を除去する際に、キャパシタ部層間絶縁膜の表面部にSi₃N₄などのストッパーを形成しておくことが望ましい。このストッパーは化学的機械的研磨後に除去してもよいし、そのまま残しておいても差し支えない。また、化学的機械的研磨時に、キャパシタ部層間絶縁膜の凹部にパーティクルが落ちるのを防ぐためにシリコン酸化膜を埋め込んでおくことが望ましい。このシリコン酸化膜は化学的機械的研磨後に除去する必要がある。また、この段階で、熱処理によって第一の下部ルテニウム電極を焼き締めておくことが望ましい。熱処理条件は、例えば、アルゴン雰囲気中で、700℃、1分間程度でよい。化学的機械的研磨法によるRu膜の除去後に、化学的気相成長法による第二の下部ルテニウム電極16を堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)₂[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は200℃、圧力は0.5 Torrである。

【0103】原料の分解を促進するために、キャリアガスであるArに対して1%の濃度のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、RuO₂膜は形成されず、Ru金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図8(c))に示すように、開口部の底面と側面にはRu膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面にはRu膜は堆積

しないため、層間絶縁膜の開口部がRuで埋め込まれる。この段階で、下部ルテニウム電極の表面を化学的機械的研磨法によって平坦化してもよい。その場合、前述したSi₃N₄膜を残しておけば研磨のストッパーとなる。ルテニウム膜を埋め込んだ後、キャパシタ部層間絶縁膜3を除去すれば、凸型の下部ルテニウム電極が形成できる。ここで、後熱処理によって下部ルテニウム電極が変形するのを防ぐために、キャパシタ部層間絶縁膜3を除去する前に、下部ルテニウム電極を熱処理によって焼き締めることが望ましい。具体的には、不活性雰囲気中、例えばアルゴン中で、700℃、1分間の熱処理を行えばよい。熱処理温度は、誘電体酸化膜の結晶化熱処理温度よりも高温であることが望ましい。

【0104】その後、BST膜からなる酸化物誘電体6とRu膜からなる。上部電極7を化学的気相成長法によって順次堆積した(図8(d))。BST膜の堆積条件は、Ba原料としてBa(DPM)2[Ba{(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃3:バリウムジピバロイルメタン]、Sr原料としてSr(DPM)2[Sr{(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃3:ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti原料としてTi(OC₃H₇)₄(トリイソプロポキシドチタニウム)を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は350℃、圧力は0.5 Torrである。BST膜堆積後に、BST膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で600℃、1分間である。BST膜の熱処理後に堆積した上部電極のRuの成長条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。ただし、キャリアガスであるArに対して10%のO₂ガスを成膜室の直前でRu原料と混合させた。なお、膜は、酸化されず、Ru金属膜が堆積する。

【0105】この実施例8を用いれば、凸型の下部ルテニウム電極を容易に実現できる。

【0106】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0107】また、化学的気相成長法の原料は、上記のRu(EtCp)2[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru(Cp)2[Ru(C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(MeCp)2[Ru(CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]やRu(DPM)3[Ru{(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃3:ルテニ

ウムジピバロイルメタン]などの、Ruの有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0108】第二の下部ルテニウム電極の堆積条件は、上記のものに限らず、Ru膜上には膜が形成されるがSiO₂上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は0.1 Torrを超えてかつ10 Torrを超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ruの選択性が得られる条件が50℃から100℃高温側へシフトするため、形成温度は200℃を超えて400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ70%を超えないことが必要である。

【0109】<実施例9>実施例9を図9で説明する。これは、化学的気相成長法でルテニウム膜を2段階で堆積し、凸型の下部ルテニウム電極を形成する工程であるが、成膜防止層を利用する点が実施例8と異なる。

【0110】まず、Ruからなるプラグ1及びSiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜2上に、膜厚400nmのSiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜3をモノシランガスを原料とするプラズマCVD法によって堆積した。続いて、膜厚50nmのTiN膜からなる成膜防止膜4をDC反応性スパッタリング法によって堆積した。TiN膜のスパッタ条件は、純度99.99%のTiターゲットを用い、基板温度は500℃、入射電力は12kW、Ar/N₂流量比は1/7、圧力は1mTorrである。その後、周知のフォトリソグラフィー法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとして成膜防止膜4を、キャパシタ部層間絶縁膜3の表面までドライエッチング法によって加工した。なお、成膜防止膜4の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにした。次に、レジスト除去後、成膜防止膜4をマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜3をプラグ1の表面までドライエッチング法によって加工した(図9(a))。この方法により、下部電極のRu膜を堆積させたくない領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜3の上面に、自己整合的に成膜防止膜を形成できる。なお、キャパシタ部層間絶縁膜の加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部の底面及び側面を、キャパシタとして利用する。

【0111】その後、膜厚50nmの化学的気相成長法による第一の下部ルテニウム電極15を堆積した。Ru下部電極の堆積条件は、原料のRu(EtCp)2[Ru(C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとしてArを用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は230℃、圧力は0.5 Torrである。原料の分解を促進するため

に、キャリアガスである Ar に対して 1% の濃度の O₂ ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、Ru O₂ 膜は形成されず、Ru 金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図 9 (b)) に示すように、開口部の底面 (Ru からなるプラグ 1 上と Si O₂ からなるプラグ部層間絶縁膜 2 上) と側面 (キャパシタ部層間絶縁膜 3 上) には Ru 膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面 (Ti N 膜からなる成膜防止膜 4 上) には Ru 膜は堆積しない。この段階で成膜防止層 4 を除去してもよいし、後述する第二の下部ルテニウム電極を形成後に除去してもよい。また、この段階で、熱処理によって第一の下部ルテニウム電極を焼き締めておくことが望ましい。熱処理条件は、例えば、アルゴン雰囲気中で、700℃、1 分間程度でよい。

【0112】次に、化学的気相成長法による第二の下部ルテニウム電極 16 を堆積した。Ru 下部電極の堆積条件は、原料の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄): ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 200℃、圧力は 0.5 Torr である。原料の分解を促進するために、キャリアガスである Ar に対して 1% の濃度の O₂ ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、Ru O₂ 膜は形成されず、Ru 金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、(図 9 (c)) に示すように、開口部の底面と側面には Ru 膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面には Ru 膜は堆積しないため、層間絶縁膜の開口部が Ru で埋め込まれる。この段階で、下部ルテニウム電極の表面を化学的機械的研磨法によって平坦化してもよい。その場合、成膜防止層 4 を残しておけば研磨のストッパーとなる。ルテニウム膜を埋め込んだ後、キャパシタ部層間絶縁膜 3 を除去すれば、凸型の下部ルテニウム電極が形成できる。ここで、後熱処理によって下部ルテニウム電極が変形するのを防ぐために、キャパシタ部層間絶縁膜 3 を除去する前に、下部ルテニウム電極を熱処理によって焼き締めることが望ましい。具体的には、不活性雰囲気中、例えばアルゴン中で、700℃、1 分間の熱処理を行えばよい。熱処理温度は、誘電体酸化膜の結晶化熱処理温度よりも高温であることが望ましい。

【0113】その後、BST 膜からなる酸化物誘電体 6 と Ru 膜からなる。上部電極 7 を化学的気相成長法によって順次堆積した (図 9 (d))。BST 膜の堆積条件は、Ba 原料として Ba (DPM)₂[Ba {(CH₃)₃CCOCH₂COC (CH₃)₃: バリウムジピバロイルメタン]、Sr 原料として Sr (DPM)₂[Sr {(CH₃)₃CCOCH₂COC (CH₃)₃: ストロンチウムジピバロイルメタン]、Ti 原料として Ti (OC₃H₇)₄ (トリイソプロポキシチタニウム) を、キャリアガスとして Ar

を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 410℃、圧力は 0.5 Torr である。BST 膜堆積後に、BST 膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で 600℃、1 分間である。BST 膜の熱処理後に堆積した上部電極の Ru の成長条件は、原料の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄)₂: ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 230℃、圧力は 0.5 Torr である。ただし、キャリアガスである Ar に対して 10% の O₂ ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、膜は、酸化されず、Ru 金属膜が堆積する。

【0114】この実施例 8 を用いれば、凸型の下部ルテニウム電極を容易に実現できる。

【0115】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0116】また、化学的気相成長法の原料は、上記の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄)₂: ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru (Cp)₂[Ru (C₅H₅)₂: ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (Me Cp)₂[Ru (CH₃C₅H₄)₂: ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (DPM)₃[Ru {(CH₃)₃CCOCH₂COC (CH₃)₃: ルテニウムジピバロイルメタン]などの、Ru の有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0117】第二の下部ルテニウム電極の堆積条件は、上記のものに限らず、Ru 膜上には膜が形成されるが Si O₂ 上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は 0.1 Torr を超えてかつ 10 Torr を超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて 300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru 原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ru の選択性が得られる条件が 50℃から 100℃高温側へシフトするため、形成温度は 200℃を超えて 400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01% を超えてかつ 70% を超えないことが必要である。

【0118】<実施例 10>実施例 10 を図 10 で説明する。これは、スパッタ法と化学的気相成長法の 2 段階で上部ルテニウム電極を形成する工程である。

【0119】まず、Ru からなるプラグ 1 及び Si O₂ からなるプラグ部層間絶縁膜 2 上に、下部ルテニウム電

10

20

30

40

50

極 5 と、例えば B S T からなる酸化物誘電体 6 を形成した。下部電極は、膜厚 500nm のルテニウム膜をスパッタリング法で形成し、ドライエッチング法で円筒形に加工した。Ru 膜のスパッタ条件は、純度 99.99% の Ru ターゲットを用い、基板温度は 300℃、入射電力は 1kW、圧力は 1mTorr である。ただし、Ru 膜を形成後に、後の熱処理で、下部電極が変形するのを防ぐために、アルゴン中、700℃で 1 分間の熱処理を行った。凸型の下部電極の作製については、この方法に限らず、他の実施例で説明したような化学的気相成長法で Ru 膜を開口部に埋め込む工程を用いてもよい。B S T 膜の堆積条件は、Ba 原料として Ba (DPM)2 [Ba {(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3 : バリウムジビバロイルメタン]、Sr 原料として Sr (DPM)2 [Sr {(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3 : ストロンチウムジビバロイルメタン]、Ti 原料として Ti (OC3H7)4 (トリイソプロポキシドチタニウム) を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 400℃、圧力は 0.5Torr である。B S T 膜堆積後に、B S T 膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で 600℃、1 分間である。

【0120】続いて、膜厚 5nm 相当のスパッタリング法による。上部ルテニウム電極 17 を堆積した。Ru 膜のスパッタ条件は、純度 99.99% の Ru ターゲットを用い、基板温度は室温、入射電力は 1kW、圧力は 1mTorr である。スパッタ法は段差被覆性が劣るため、誇張して描くと段差の底部は膜厚が薄くなり、図 10 (b) に示す形状となる。

【0121】次に、化学的気相成長法による。上部ルテニウム電極 18 を堆積した。堆積条件は、原料の Ru (EtCp)2 [Ru (C2H5C5H4)2 : ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム] を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 200℃、圧力は 0.5Torr である。原料の分解を促進するために、キャリアガスである Ar に対して 1% の濃度の O2 ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、Ru O2 膜は形成されず、Ru 金属膜が堆積する。化学的気相成長法は被覆性に優れるため、段差の底部にも十分な厚さの Ru 膜が形成できる (図 10 (c))。

【0122】スパッタリング法による上部ルテニウム電極 17 を形成せずに、酸化物誘電体 6 上に直接化学的気相成長法による。上部ルテニウム電極 18 を形成すると、熱によって酸化物誘電体膜の表面に酸素欠損が生じてキャパシタのリーク電流が増大する。同時に、電極の形成雰囲気自体が誘電体界面を汚染し、キャパシタ特性を劣化させる。そのため、本実施例のように、スパッタリング法によって低温で上部電極を形成し、その後化学的気相成長法によって上部電極を完成する工程が望まし

い。

【0123】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0124】また、化学的気相成長法の原料は、上記の Ru (EtCp)2 [Ru (C2H5C5H4)2 : ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru (Cp)2 [Ru (C5H5)2 : ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (MeCp)2 [Ru (CH3C5H4)2 : ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (DPM)3 [Ru {(CH3)3CCOCH2COC(CH3)3}3 : ルテニウムジビバロイルメタン]などの、Ru の有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0125】化学的気相成長法による上部ルテニウム電極の堆積条件は、上記のものに限らず、Ru 膜上には膜が形成される条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は 0.1Torr を超えてかつ 10Torr を超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて 350℃を超えないことが必要である。ただし、Ru 原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ru の選択性が得られる条件が 50℃から 100℃高温側へシフトするため、形成温度は 200℃を超えて 450℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ 70%を超えないことが必要である。

【0126】<実施例 11>実施例 11 を図 14 で説明する。これは、スパッタ法と化学的気相成長法の 2 段階でルテニウム膜を選択的に堆積し、凹型の下部ルテニウム電極を形成する工程である。

【0127】まず、Ru からなるプラグ 1 及び Si O2 からなるプラグ部層間絶縁膜 2 上に、膜厚 400nm の Si O2 からなるキャパシタ部層間絶縁膜 3 をモノシランガスを原料とするプラズマ CVD 法によって堆積した。その後、周知のフォトリソグラフィー法によってレジストを塗布、現像し、それをマスクとしてキャパシタ部層間絶縁膜 3 をプラグ 1 の表面までドライエッチング法によって加工した。加工形状は、開口部が楕円筒形になるようにし、開口部を下部電極として利用する。レジスト除去後、膜厚 20nm 相当のスパッタリング法による下部 Ru 電極 11 を堆積した。Ru 膜のスパッタ条件は、純度 99.99% の Ru ターゲットを用い、基板温度は 300℃、入射電力は 1kW、圧力は 1mTorr である。スパッタ法は段差被覆性が劣るため、膜厚の分布を強調して描くと開口部の側面と断面は膜厚が薄くなり、図 14 (a) に示す形状となる。次に、化学的機械

的研磨法によって、キャパシタ部層間絶縁膜 3 の上面に形成されている Ru 膜を除去した (図 14 (b))。

【0128】この方法により、化学的気相成長法によって Ru 膜を選択的に堆積したい領域、すなわちキャパシタ部層間絶縁膜 3 の側面および底面部に下地となる Ru 膜を形成できる。ここで、化学的機械的研磨法によって Ru 膜を除去する際に、キャパシタ部層間絶縁膜の表面部に Si₃N₄などのストッパーを形成しておくことが望ましい。このストッパーは化学的機械的研磨後に除去してもよいし、そのまま残しておいても差し支えない。

また、化学的機械的研磨時に、キャパシタ部層間絶縁膜の凹部にパーティクルが落ちるのを防ぐためにシリコン酸化膜を埋め込んでおくことが望ましい。このシリコン酸化膜は化学的機械的研磨後に除去する必要がある。化学的機械的研磨法による Ru 膜の除去後に、化学的気相成長法による下部ルテニウム電極 12 を堆積した。Ru 下部電極の堆積条件は、原料の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 200℃、圧力は 0.5 Torr である。原料の分解を促進するために、キャリアガスである Ar に対して 1%の濃度の O₂ ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、Ru O₂膜は形成されず、Ru 金属膜が堆積する。この条件下ではルテニウム膜堆積の下地選択性が生じるため、

(図 14 (c)) に示すように、開口部の底面と側面には Ru 膜が堆積するが、キャパシタ部層間絶縁膜の上面には Ru 膜は堆積しない。ここで、後熱処理によって下部ルテニウム電極が変形するのを防ぐために、下部ルテニウム電極を熱処理によって焼き締めることが望ましい。具体的には、不活性雰囲気中、例えばアルゴン中で、700℃、1 分間の熱処理を行えばよい。熱処理温度は、誘電体酸化膜の結晶化熱処理温度よりも高温であることが望ましい。

【0129】その後、BST 膜からなる酸化物誘電体 6 と Ru 膜からなる上部電極 7 を化学的気相成長法によって順次堆積した (図 14 (d))。BST 膜の堆積条件は、Ba 原料として Ba (DPM)₂[Ba {(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃}:バリウムジビバロイルメタン]、Sr 原料として Sr (DPM)₂[Sr {(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃}:ストロンチウムジビバロイルメタン]、Ti 原料として Ti (OC₃H₇)₄ (トリイソプロポキシドチタニウム) を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 4100℃、圧力は 0.5 Torr である。BST 膜堆積後に、BST 膜の結晶化を促進させるために熱処理を行った。熱処理条件は、酸素気流中で 600℃、20 秒間である。BST 膜の熱処理後に堆積した上部電極の Ru の成長条件は、原料の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウ

ム]を、キャリアガスとして Ar を用いる液体バブリング法によって供給し、堆積温度は 230℃、圧力は 0.5 Torr である。ただし、キャリアガスである Ar に対して 10%の O₂ガスを成膜室の直前で Ru 原料と混合させた。なお、膜は酸化されず、Ru 金属膜が堆積する。

【0130】この実施例 11 を用いれば、凹型の下部ルテニウム電極を形成する工程において、ルテニウム膜の堆積後にスパッタエッチング法によってキャパシタ間の電氣的な分離を行う工程が省略できる。

【0131】酸化物誘電体膜の材料は、上記のチタン酸バリウムストロンチウムに限らず、タンタル酸化物、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸鉛、ビスマス系層状強誘電体を用いることができる。上部電極の材料は、上記のルテニウムに限らず、白金、イリジウムを用いることができる。

【0132】また、化学的気相成長法の原料は、上記の Ru (Et Cp)₂[Ru (C₂H₅C₅H₄)₂:ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]に限らず、Ru (Cp)₂[Ru (C₅H₅)₂:ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (Me Cp)₂[Ru (CH₃C₅H₄)₂:ビス(メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム]や Ru (DPM)₃[Ru {(CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃}:ルテニウムジビバロイルメタン]などの、Ru の有機化合物原料を用いれば、同様の効果が得られる。また、上記の原料をエーテル化合物溶媒に希釈しても同様の効果が得られる。

【0133】下部ルテニウム電極の堆積条件は、上記のものに限らず、Ru 膜上には膜が形成されるが SiO₂ 上には形成されない下地選択性が生じる条件で堆積を行えば、上記の効果が得られる。具体的には、圧力は 0.1 Torr を超えてかつ 10 Torr を超えないことが必要である。形成温度は、150℃を超えて 300℃を超えないことが必要である。ただし、Ru 原料をエーテル化合物溶媒に希釈した場合には、Ru の選択性が得られる条件が 50℃から 100℃高温側へシフトするため、形成温度は 200℃を超えて 400℃を超えないことが必要である。また、原料の分解を促進させるために混合する酸素は、0.01%を超えてかつ 70%を超えないことが必要である。

【0134】<実施例 12>実施例 12 を図 15 で説明する。これは、実施例 1 で説明した、成膜防止膜の TiN 膜が形成されていない領域に、下部電極の Ru 膜を選択的に堆積させ、その後成膜防止膜の TiN 膜を絶縁化することによってキャパシタ間の電氣的な分離を行う工程を用いて容量記憶素子を作製したものである。

【0135】Si 基板 19 に、熱酸化による素子分離 20 とイオン打ち込みによる拡散層 21 を形成し、その上に poly-Si と WSi₂の積層からなるワード 22 と 23 を形成した。その後、Si₃N₄からなるバリア層

25上にpoly-SiとWSi₂の積層からなるビット線26と27を形成した。また、SiO₂からなるプラグ部層間絶縁膜30間に、poly-Siからなるプラグ24と、TiNからなるプラグ28とRuからなるプラグ29を形成した。この積層プラグにより、トランジスタの拡散層21とキャパシタの下部電極33を電気的に接続する。その後、実施例1で説明した工程を用いて、SiO₂からなるキャパシタ部層間絶縁膜31、TiO₂からなる分離層32、Ruからなる下部電極33、BSTからなる容量絶縁膜34、Ruからなる上部電極35を形成した。キャパシタの上部にSiO₂からなる配線部層間絶縁膜36と、Wからなる第二の配線層37を形成した。この容量記憶素子のメモリ動作を確認したところ、所望の特性が得られることが確認された。

【0136】ここでは、実施例1で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法によって下部ルテニウム電極を選択的に堆積させ、その後成膜防止膜を絶縁化することによってキャパシタ間の電気的な分離を行う工程を用いて容量記憶素子を作製した。これに限らず、実施例2で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法によって下部ルテニウム電極を選択的に堆積させ、その後成膜防止膜を選択的に除去することによってキャパシタ間の電気的な分離を行う工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0137】また、実施例3で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法による下部ルテニウム電極を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによって凸型の下部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0138】また、実施例4で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法によるルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによってプラグを形成し、その後成膜防止膜を絶縁化することによってプラグ間の電気的な分離を行う工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0139】また、実施例5で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法によってルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによってプラグを形成し、その後成膜防止膜を選択的に除去することによってプラグ間の電気的な分離を行う工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0140】また、実施例6で説明したスパッタ法によるRu膜が形成されている領域に、化学的気相成長法によるルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによって凸型の下部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が

得られた。

【0141】また、実施例7で説明したスパッタ法によるRu膜が形成されている領域に、化学的気相成長法によるルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによってプラグを形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0142】また、実施例11で説明したスパッタ法によるRu膜が形成されている領域に、化学的気相成長法によるルテニウム膜を選択的に堆積させて、凹型つまり薄膜の下部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0143】また、実施例8で説明した化学的気相成長法による第一のルテニウム膜が形成されている領域に、化学的気相成長法による第二のルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによって凸型の下部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0144】また、実施例9で説明した成膜防止膜が形成されていない領域に、化学的気相成長法による第一のルテニウム膜を選択的に堆積させ、その後、第一のルテニウム膜が形成されている領域に、化学的気相成長法による第二のルテニウム膜を選択的に堆積させて開口部を埋め込むことによって凸型の下部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0145】また、実施例10で説明した酸化物誘電体膜上にスパッタ法によるRu膜を形成し、その後、Ru膜が形成されている領域に、化学的気相成長法によるルテニウム膜を堆積させて上部電極を形成する工程を用いて容量記憶素子を作製しても、所望のメモリ動作の特性が得られた。

【0146】

【発明の効果】本発明によれば、Ru下部電極として用いるキャパシタにおいて、自己整合的に、キャパシタ間の電気的な分離が可能となるため、スパッタエッチングによって下部電極を加工する工程が省略できる。また、埋め込み法による凸型の下部電極やプラグ、また上部電極の形成も容易になる。それにより、半導体容量素子の微細化による高集積化、工程簡略化による歩留まりの向上、工程数削減による低コスト化、等が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を説明する工程の縦断面図。

【図2】本発明の実施例2を説明する工程の縦断面図。

【図3】本発明の実施例3を説明する工程の縦断面図。

【図4】本発明の実施例4を説明する工程の縦断面図。

【図5】本発明の実施例5を説明する工程の縦断面図。

【図6】本発明の実施例6を説明する工程の縦断面図。

【図7】本発明の実施例7を説明する工程の縦断面図。

【図8】本発明の実施例8を説明する工程の縦断面図。

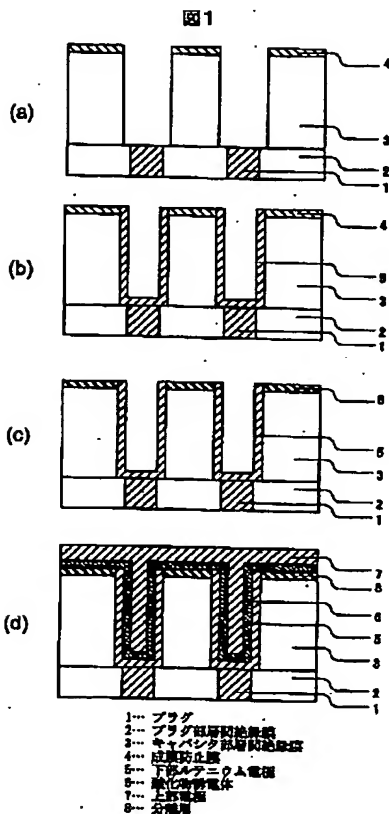
- 【図 9】 本発明の実施例 9 を説明する工程の縦断面図。
 【図 10】 本発明の実施例 10 を説明する工程の縦断面図。
 【図 11】 Ru 膜の堆積速度の下地依存を示す図。
 【図 12】 従来方法の一例を説明する工程の縦断面図。
 【図 13】 従来方法の一例を説明する工程の縦断面図。
 【図 14】 本発明の実施例 11 を説明する工程の縦断面図。
 【図 15】 本発明の実施例 12 を説明する工程の縦断面図。

【符号の説明】

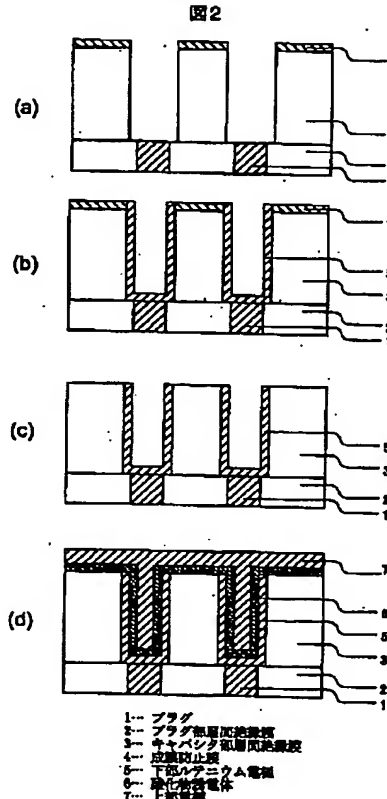
1…プラグ、2…プラグ部層間絶縁膜、3…キャパシタ部層間絶縁膜、4…成膜防止膜、5…下部ルテニウム電極、6…酸化物質誘電体、7…上部電極、8…分離層、9…ルテニウムプラグ、10…下部電極、11…スパッタリング法による下部ルテニウム電極、12…化学的気相成長法による下部ルテニウム電極、13…スパッタリン

グ法によるルテニウムプラグ、14…化学的気相成長法によるルテニウムプラグ、15…化学的気相成長法による第一の下部ルテニウム電極、16…化学的気相成長法による第二の下部ルテニウム電極、17…スパッタリング法による上部ルテニウム電極、18…化学的気相成長法による上部ルテニウム電極、19…基板(Si)、20…素子分離(SiO₂)、21…拡散層、22…ワード線(poly-Si)、23…ワード線(WSi₂)、24…プラグ(poly-Si)、25…バリア層(Si₃N₄)、26…ビット線(poly-Si)、27…ビット線(WSi₂)、28…プラグ(TiN)、29…プラグ(Ru)、30…プラグ部層間絶縁膜(SiO₂)、31…キャパシタ部層間絶縁膜(SiO₂)、32…分離層(TiO₂)、33…下部電極(Ru)、34…誘電体(BST)、35…上部電極(Ru)、36…配線部層間絶縁膜(SiO₂)、37…第二の配線層(W)。

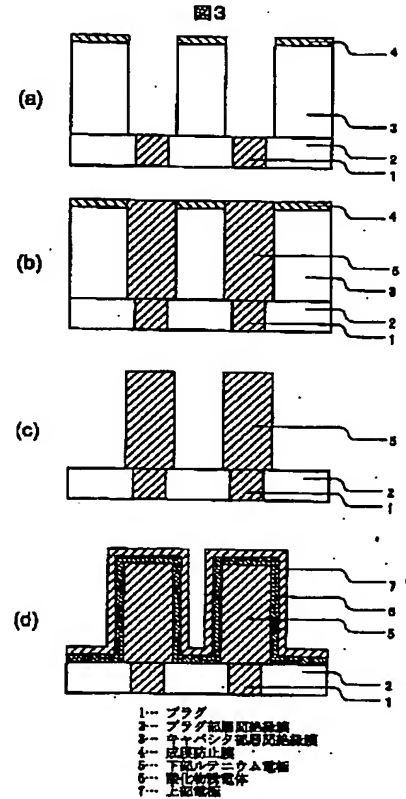
【図 1】



【図 2】

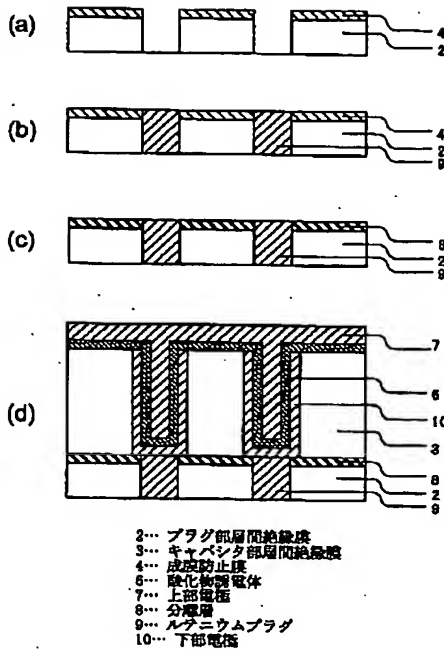


【図 3】



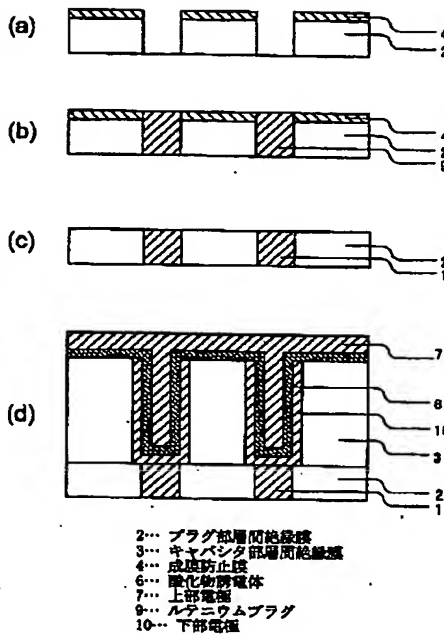
【図4】

図4



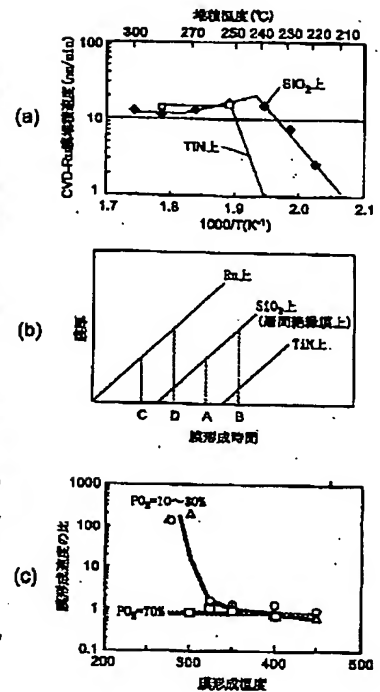
【図5】

図5



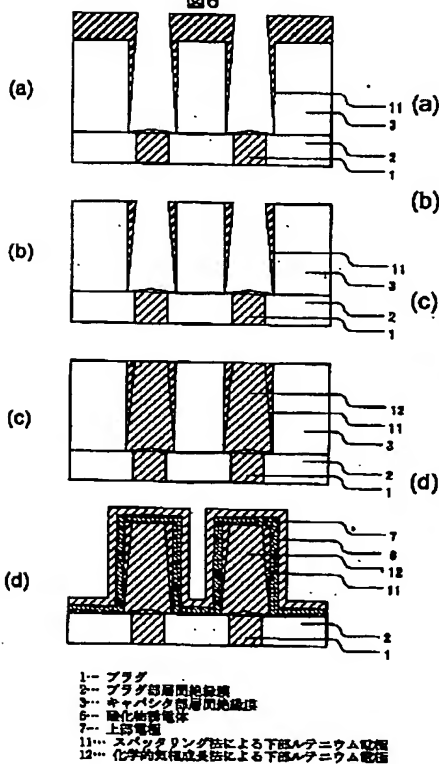
【図11】

図11



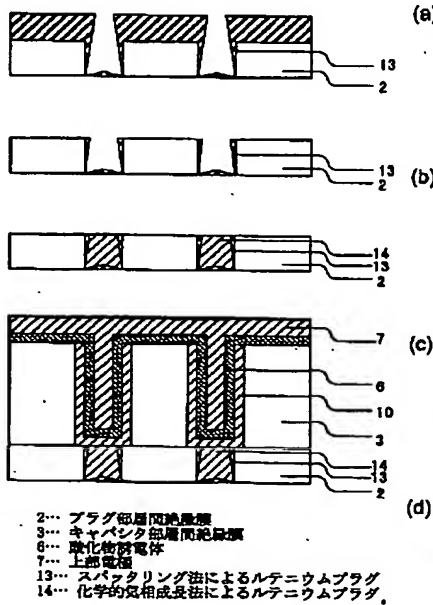
【図6】

図6



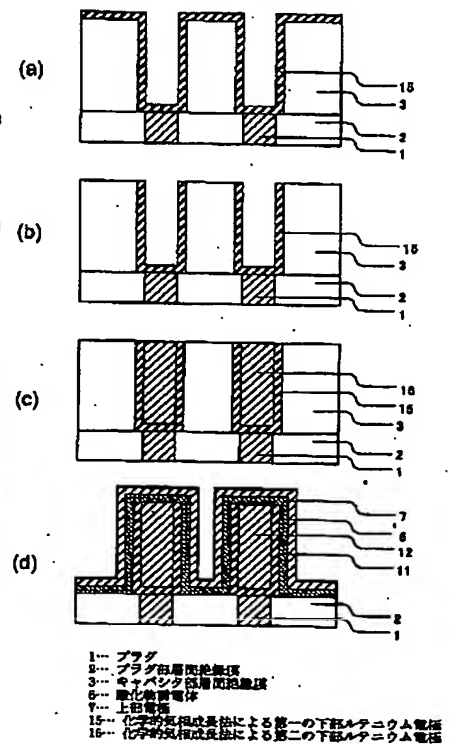
【図7】

図7

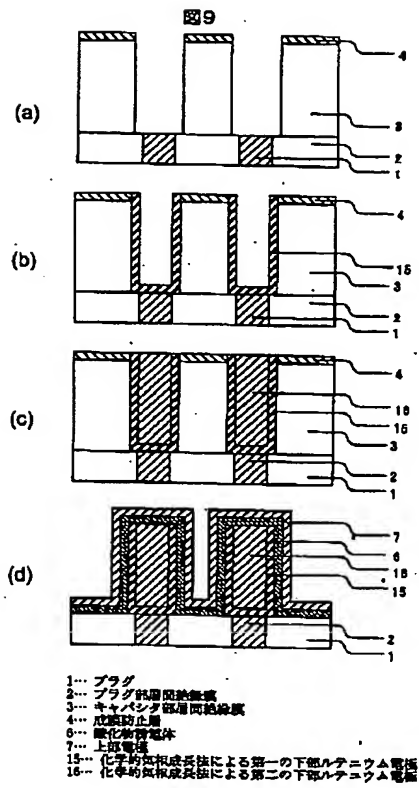


【図8】

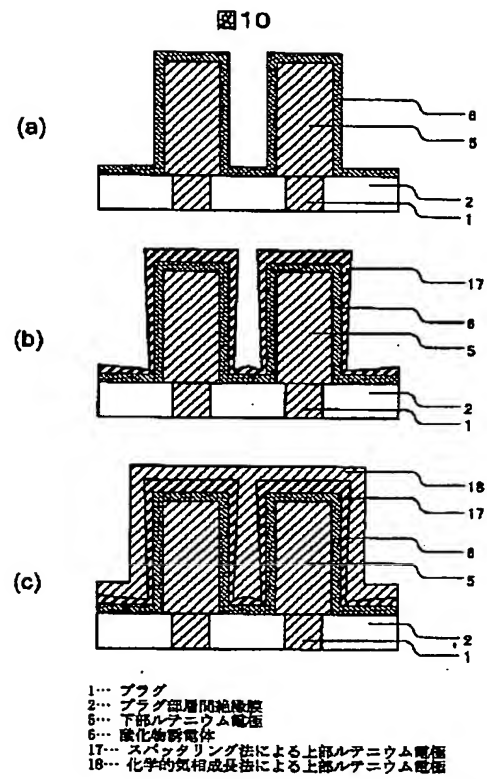
図8



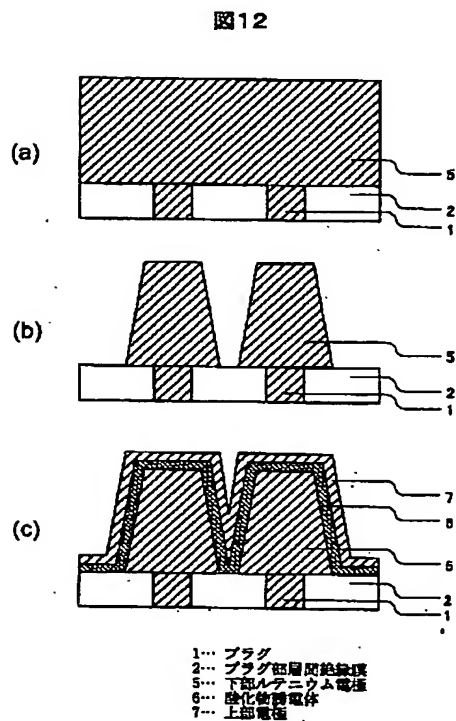
【図 9】



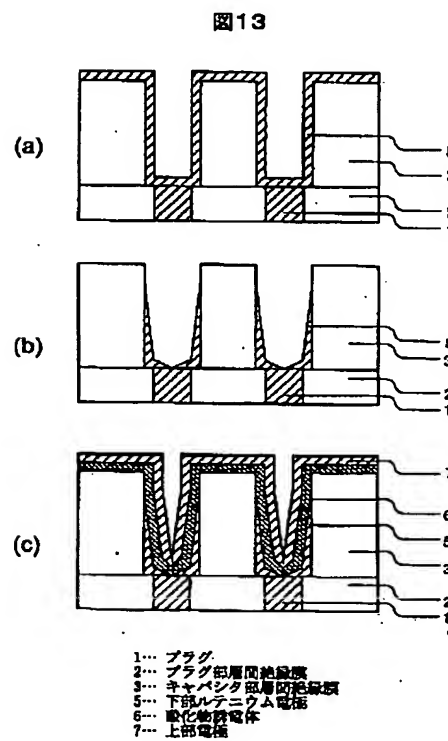
【図 10】



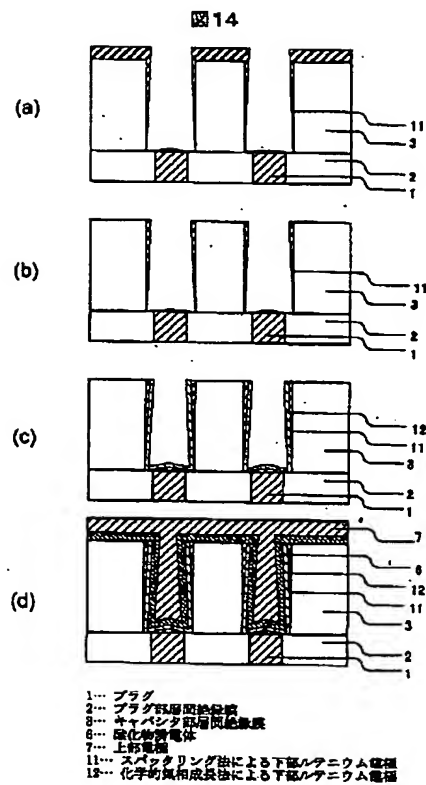
【図 12】



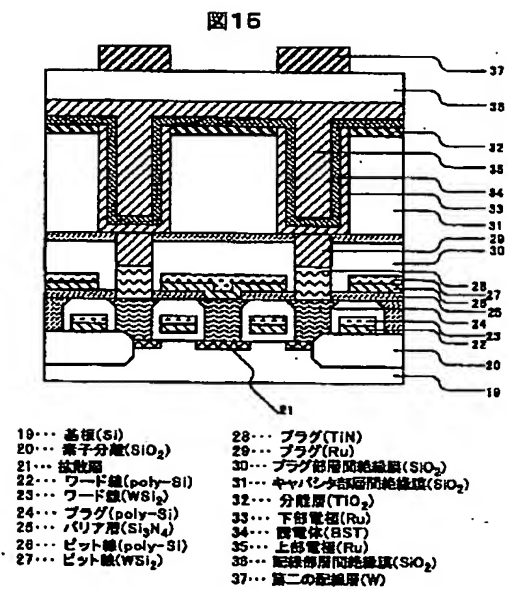
【図 13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 嶋本 泰洋
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 中村 吉孝
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立
製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 生田目 俊秀
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 4M104 BB14 BB17 BB18 BB30 BB33
DD08 DD43 FF06 GG16 HH14
5F083 AD24 AD42 AD48 JA06 JA14
JA15 JA17 JA38 JA39 JA40
MA06 MA17 PR03 PR12 PR21
PR22